I.

ÜBER DIAZOBENZIDINVERBINDUNGEN.

II.

ZUR SALZBILDUNG DES p-NITROSODIMETHYLANILINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 24. FEBRUAR 1900

VON

ALFRED DILTHEY

AUS RHEYDT (REGBZ. DÜSSELDORF).

BONN.

GEORGI'S UNIVERSITÄTSBUCHDRUCKEREI.

1900.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549806_0054

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Arthur Hantzsch im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg vom April 1898 bis Februar 1900 ausgeführt.

Ich erlaube mir an dieser Stelle meinem Lehrer

Herrn Prof. Dr. Hantzsch

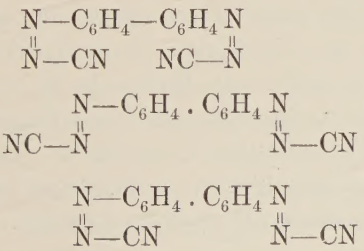
für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung meinen Dank auszusprechen.

Über Diazobenzidinverbindungen.

Aufgabe vorliegender Arbeit war die Untersuchung der bis jetzt noch wenig bekannten Diazoverbindungen des Benzidins und ihr Vergleich mit den entsprechenden Diazobenzolkörpern, namentlich mit Rücksicht auf die in Stereoisomeren auftretenden Diazotate, Diazocyanide und Diazosulfonate.

Bisher ist von den Diazobenzidinverbindungen nur das Chlorid bekannt. Neu hinzugefügt wurde das Nitrat, Bromid, Jodid, Perbromid, Platindoppelsalz, Golddoppelsalz und das sogenannte Imid, welche sämtlich den anderen Diazoverbindungen vollkommen analog sind und nichts prinzipiell Neues bieten.

Benzidindiazocyanide könnten in drei Isomeren bestehen, nämlich als Bis-syn, Bis-anti und Syn-anticyanid



Doch war nur eine einzige Form in reinem Zustande isolierbar. Ihre Konfiguration bleibt unbestimmt, da sie einerseits unter gewissen Bedingungen kuppelt, andererseits aber ziemlich beständig ist und fast keinen Diazostickstoff verliert[1]). Mit Kaliumsulfit erhält man

[1]) Hantzsch und Danziger, Ber. XXX/3. 2529.

ein Sulfonat, welches sehr zersetzlich ist und direkt kuppelt, also wahrscheinlich der Syn-Reihe zugehört, sich aber nicht in ein Isomeres umwandeln liess. Eine Abweichung von den Benzol-Diazoniumsalzen zeigt sich vor allem gegen Benzolsulfinsäure [1]). Benzoldiazoniumsalze werden dadurch bekanntlich in die in Wasser unlöslichen gegen Säuren indifferenten Diazosulfone $R—N:N.SO_2C_6H_5$ verwandelt. Diphenyldiazoniumsalze werden dagegen weder durch freie Benzolsulfinsäure noch durch ihr Natriumsalz gefällt, wodurch die Existenz des wasserlöslichen echten benzolsulfinsauren Salzes $C_6H_5SO—ON_2C_6H_4—C_6H_4N_2O—SOC_6H_5$ angezeigt wird. Dasselbe Salz ist auch aus dem Diphenyldiazochlorid und benzolsulfinsaurem Silber zu erhalten und im Filtrat vom Chlorsilber in rein wässeriger Lösung nachweisbar, jedoch aus dieser nicht in fester Form isolierbar. Wohl aber lässt es sich aus alkoholischer Lösung durch Aether fällen. Diphenylbisdiazoniumhydrat lässt sich in verdünnter wässeriger Lösung analog den gewöhnlichen Diazoniumhydraten erhalten; es besitzt die Affinitätskonstante $K=0{,}0058$, wenn man dieses Bis-Diazoniumhydrat in Analogie mit den Diaminen nach Bredig wegen seiner geringen Dissociation als einsäurige Base ansieht. Die Base ist also etwa so stark wie Piperazin ($K=0{,}0064$).

Versuche, das normale Diazoniumsalz durch konzentrierte Natronlauge in normales Diazotat oder in Isodiazotat überzuführen, scheiterten an der Zersetzlichkeit der stark alkalischen Lösung.

---

[1]) Hantzsch und Singer, Ber. XXX/1. 312.

Experimentelles.

Der einzige bis jetzt bekannte Vertreter der Diazosalze des Benzidins wurde Tetradiphenylchlorid genannt; wir werden uns aber zur Bezeichnung dieser Verbindungen des rationelleren Namens „Diphenylbisdiazoniumsalze“ bedienen.

Diphenylbisdiazoniumchlorid $ClN_2C_6H_4—C_6H_4N_2Cl$ hat Castellaneta auf zweierlei verschiedene Methoden gewonnen [1]). Erstens durch Uebergiessen des salzsauren Benzidins mit alkoholischer Salzsäure und Zusatz der berechneten Menge Amylnitrit und zweitens durch Einleiten von Salpetrigsäuregas in ein Gemisch von gleichen Teilen salzsauren Benzidin und 10% Salzsäure. Aus der wässerigen Lösung wurde dann das Salz mit Alkohol und Äther ausgefällt.

Nach letzterer Methode erhielt ich jedoch stets ein durch Nitrat verunreinigtes Chlorid, selbst, wenn das Trioxyd aus verdünnter Salpetersäure gewonnen wurde und möglichst frei von Salpetersäuredämpfen war; denn bei der Analyse des nach obiger Vorschrift direkt gewonnenen Salzes ergab sich meist ein Fehlbetrag von 2—3% Chlor, während die Salpetersäurereaktionen stets deutlich auftraten. Dass sich unter gewissen Bedingungen wirklich reines Chlorid nach diesem Verfahren bildet, soll schon mit Rücksicht auf die Analyse von Castellaneta nicht bestritten werden, doch sind die betreffenden Bedingungen von dem Autor noch genauer zu präzisieren. Das nach der Amylnitrit-Methode gewonnene Salz war dagegen reines Chlorid

Analyse:

0,1597 g lieferten 0,0406 g Chlor.

---

[1]) Ber. XXX/3. 2800.

Berechnet:	für:	Gefunden:
	$ClN_2C_6H_4-C_6H_4N_2Cl$	
Cl = 25,45 %		Cl = 25,25 %

Doch treten bei dieser Darstellungsweise durch Spuren von Wasser in der Regel Verschmierungen ein, wodurch das Salz dunkelfarbig wird und auch eine ebensolche wässerige Lösung giebt.

Das reine Chlorid ist weiss, höchstens schwach gelblich gefärbt und reagiert neutral.

Diphenylbisdiazoniumnitrat $NO_3N_2C_6H_4-C_6H_4N_2NO_3$ wird analog dem Diazobenzolnitrat leicht durch Einwirkung von Salpetrigsäuregas auf das mit wenig Wasser übergossene salpetersaure oder auch salzsaure Benzidin und Fällen mit Alkohol und Äther gewonnen. Von bisweilen auftretendem Chlorid kann es durch Lösen in wenig verdünnter Salpetersäure und nochmaliges Fällen mit Alkohol und Äther befreit werden.

Das Nitrat wurde mit gepulvertem Sand vermengt im geschlossenen Rohr verbrannt; der Diazostickstoff wurde durch Zersetzen mit salzsaurer Kupferchlorürlösung im Kohlensäurestrom bestimmt.

Analyse:
0,0872 g gaben 0,1388 g CO_2 und 0,0293 g H_2O.

Berechnet:	für:	Gefunden:
	$NO_3N_2C_6H_4-C_6H_4N_2NO_3$	
C = 43,37 %		C = 43,41 %
H = 2,41 %		H = 3,73 %
N = 16,87 %		N = 17,48 %

Diphenylbisdiazoniumnitrat ist fast farblos, sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich, hält sich im Dunkeln fast unzersetzt, bräunt sich aber am Licht. Zwischen 95—97 ° explodiert es sehr heftig,

ebenso durch Schlag und Stoss. Der durch Kupferchlorür erhaltene in Wasser unlösliche Rückstand erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol durch seinen Schmelzpunkt als p-Dichlordiphenyl.

Diphenylbisdiazoniumbromid $BrN_2C_6H_4—C_6H_4N_2Br$ wird aus bromwasserstoffsaurem Benzidin und Stickstofftrioxyd gleich dem Chlorid nur mit Nitrat verunreinigt erhalten. Rein gewinnt man es nach dem beim Chlorid angegebenen zweiten Verfahren durch Amylnitrit.

Analyse:

0,1507 g brauchten 8,15 ccm $^1/_{10}$ Normal $AgNO_3$

Berechnet:	für:	Gefunden:
	$(BrN_2C_6H_4)_2$	
Br = 43,47 %		Br = 43,27 %

Das Bromid ist intensiv gelb gefärbt, sehr leicht in Wasser löslich und dem Chlorid in jeder Beziehung analog.

Diphenylbisdiazoniumjodid wird aus der Lösung des Chlorids durch Jodkalium bei starker Abkühlung aus konzentrierter Lösung sofort in braunroten Flocken, aus verdünnter Lösung allmählich in feinen rotbraunen Nadeln gefällt, zersetzt sich aber beim Versuch, es zu trocknen, rasch, meist sogar unter heftiger Explosion in noch feuchtem Zustande. Durch Übergiessen mit etwas Alkokol tritt unter Schwärzung ebenfalls Explosion ein. Das Zersetzungsprodukt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder Eisessig bei 199°, ist also p-Dijoddiphenyl vom Schmelzpunkt 202°.

Das Diphenylbisdiazoniumchlorid-Platinchloriddoppelsalz $(N_2C_6H_4 . C_6H_4N_2)Pt . Cl_6$ in üb-

licher Weise bereitet, bildet dunkel orangefarbene, n Wasser sehr schwer lösliche Kryställchen. Da das Doppelsalz auch explosiv ist, zersetzt man es bei der Platinbestimmung vor dem Glühen durch Kochen mit Wasser bis zur völligen Entfernung des Diazostickstoffs.

Analyse:

I. 0,2755 g lieferten 0,0861 g Pt.
II. 0,5183 g „ 0,1625 g Pt.

Berechnet:	für:	Gefunden:
	$(N_2C_6H_4 . C_6H_4N_2)PtCl_6$	
Pt = 31,66 %		Pt = 31,25 %
		Pt = 31,35 %

Das Golddoppelsalz $(N_2C_6H_4 . C_6H_4N_2)(AuCl_4)_2$ analog dargestellt, besitzt eine gelbe Farbe und ergab bei der Analyse:

I. 0,3619 g Substanz lieferten 0,1602 g Au.
II. 0,4827 g „ „ 0,2149 g Au.

Berechnet:	für:	Gefunden:
	$(N_2C_6H_4 . C_6H_4N_2)(AuCl_4)_2$	
Au = 44,47 %		Au = 44,27 %
		Au = 44,52 %

Das Quecksilberchloriddoppelsalz hat eine gelbbräunliche Farbe und lässt sich wie das Platin- und Golddoppelsalz einige Zeit unzersetzt aufbewahren.

Diphenylbisdiazoniumperbromid wird durch eine Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure aus den wässerigen Bisdiazoniumlösungen als hellroter, fast unlöslicher Niederschlag gefällt, der bei 132° ohne Explosion schmilzt.

Durch Verreiben des Perbromids mit wässerigem Ammoniak erhält man, obgleich nicht völlig rein, das Bisdiazobenzolimid $N_3C_6H_4—C_6H_4N_3$ als gelblich braune Masse, die sich unter Zurücklassung von Verunreinigungen in warmem Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig und Ligroin löst und namentlich aus letzterem in schönen gelben Kryställchen ausfällt. Trotzdem das Imid auch nach häufigem Umkrystallisieren konstant bei 123—124° schmolz, ergab die Analyse doch stets reichlich 1 % Stickstoff zu wenig und knapp 1 % Kohlenstoff zu viel.

Analyse:

I. 0,1222 g lieferten 36,7 ccm N bei 18° und 752,3 mm Quecksilber.

II. 0,1254 g lieferten 37,85 ccm N bei 17,5° und 746,0 mm Quecksilber.

I. 0,1474 g gaben 0,3350 g CO_2 und 0,0603 g H_2O.
II. 0,1823 g „ 0,4134 g CO_2 „ 0,0655 g H_2O.

Berechnet:	für:	Gefunden:	
	$N_3C_6H_4—C_6H_4N_3$		
N = 35,59 %		I. N = 34,33 %	II. N = 34,27 %
C = 61,02 %		C = 61,98 %	C = 61,85 %
H = 3,39 %		H = 4,45 %	H = 3,89 %

Dasselbe Imid entsteht anscheinend auch nach den bekannten Methoden Emil Fischer's aus Diphenylbisdiazoniumsalzen durch Hydrazin, Hydroxylamin, sowie Phenylhydrazin bei Anwesenheit von Sodalösung nach den Gleichungen:

$$ClN_2C_6H_4—C_6H_4N_2Cl+2NH_2NH_2=N_3C_6H_4C_6H_4N_3+2NH_4Cl$$

$$ClN_2C_6H_4 \cdot C_6H_4N_2Cl+2NH_2OH=N_3C_6H_4 \cdot C_6H_4N_3+2HCl+2H_2O$$

$$ClN_2C_6H_4 \cdot C_6H_4N_2Cl+2NH_2NHC_6H_5=C_3C_6H_4 \cdot C_6H_4N_3+2C_6H_5NH_2 \cdot HCl$$

Hierbei überwiegen indessen huminähnliche Nebenprodukte noch mehr, so dass sich das Imid nach dieser Methode, wie zahlreiche Analysen ergaben, noch weniger rein erhalten liess.

Es sei deshalb auf Anführen der Analysen, sowie der vielfach modificierten Reinigungsversuche verzichtet. Erwähnt sei nur noch, dass bei der Bildung des Imids durch Einwirkung von Phenylhydrazin beziehungsweise von gewöhnlichem Hydrazin auf das Diazosalz Anilin beziehungsweise Ammoniak nachgewiesen wurde, wie dieses die obige Gleichung erfordert.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Diphenylbisdiazoniumsalze wird bei starker Abkühlung eine schwarze schwammige Masse gefällt, die schon während des Filtrierens und Trocknens bei gewöhnlicher Temperatur allmählich unter Stickstoffentwickelung weinrot und schliesslich gelbbräunlich wird. Die so resultierende Substanz ist recht beständig und schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, liess sich aber nicht umkrystallisieren und wurde deshalb nach dem Auswaschen mit Wasser direkt analysiert.

Analyse:

I. 0,1648 g gaben 0,4560 g CO_2 und 0,1648 g H_2O 0,1335 g lieferten 21,65 ccm N bei 20,5 ° C und 746,6 mm Hg.

Berechnet:	für:	Gefunden:
	$(C_5H_5N)x$	
C = 75,95 %		C = 75,46 %
H = 6,33 %		H = 6,35 %
N = 17,72 %		N = 18,18 %

Diese Zahlen lassen sich nur mit der Formel C_5H_5N vereinigen; doch lässt sich diese, beziehungsweise ein Multiplum derselben, nicht in einfacher Weise mit derjenigen der Diphenylbisdiazoniumsalze,

die zwölf Kohlenstoffatome enthalten, in Beziehung bringen. Da sich die Substanz nicht reinigen liess, haben diese Analysenzahlen keine grosse Bedeutung.

Durch Einwirkung von Aminen, wie Methylamin und Anilin auf die Diazoniumsalze des Benzidins entstehen braune, zur Untersuchung wenig einladende Körper.

Diphenylbisdiazonium-benzolsulfinsaures Salz

$$C_6H_5SO \cdot \underset{\underset{N}{|||}}{ON}—C_6H_4 \cdot C_6H_4\underset{\underset{N}{|||}}{N}—OSOC_6H_5 .$$

Die Existenz dieses echten Salzes ist, wie oben erwähnt, deshalb bemerkenswert, weil in der Benzolreihe statt der sulfinsauren Salze Diazosulfone $C_6H_5N_2 \cdot SO_2C_6H_5$ entstehen, also eigentlich auch hier das isomere $C_6H_5SO_2 \cdot N=NC_6H_4 \cdot C_6H_4N=NSO_2C_6H_5$ zu erwarten war.

Während also gewöhnliche Diazoniumsalze durch benzolsulfinsaures Natrium, ja schon durch freie Sulfinsäuren in Form dieser schwerlöslichen gelben Azokörper gefällt werden, bleibt die Lösung des Diphenylbisdiazoniumsalzes durch Versetzen mit benzolsulfinsaurem Natrium in neutraler Lösung klar und behält ihr Kuppelungsvermögen bei, während in alkalischer Lösung völlige Zersetzung eintritt. Durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem oder besser von toluolsulfinsaurem Silber auf wässeriges Diphenylbisdiazoniumchlorid erhält man ausser Chlorsilber klare, stark kuppelnde Lösungen, die sich freilich beim Eindunsten auch in der Kälte, wie fast alle Diazoniumsalze, zersetzen. Dagegen kann man das Salz folgendermassen in festem, wenn auch nicht reinem Zustande gewinnen. Man versetzt 0,2864 g Diphenylbisdiazoniumchlorid im

Kältegemisch mit absolutem Alkohol, der berechneten Menge von 0,3202 g Toluolsulfinsäure und etwas überschüssigem Silberoxyd, lässt den gut verschlossenen Kolben unter zeitweisem Schütteln längere Zeit stehen, filtriert dann vom gebildeten Chlorsilber und überschüssigen Silberoxyd ab, und erhält so eine chlorfreie Lösung, aus der durch Zusatz von absolutem Äther das etwas bräunlich gefärbte Salz ausfällt.

$$(C_6H_4N_2Cl)_2 + 2AgSO_2C_6H_4 \,.\, CH_3 = 2AgCl + (C_6H_4N_2SO \,.\, O \,.\, C_6H_4CH_3)_2.$$

Das so gebildete sulfinsaure Salz löst sich vollkommen klar in Wasser, kuppelt stark mit β-Naphtollösung und gab nach dem Ansäuern an sie die Sulfinsäure allerdings nur in sehr geringer Menge ab. Freilich war es nicht rein, da es schon nach kurzem Stehenlassen an der Luft stark braun gefärbt war und sich in Wasser nicht mehr klar löste. Aus diesem Grunde musste auch auf eine Analyse verzichtet werden.

Diphenylbisdiazoniumsulfonat, wahrscheinlich die Syn-Verbindung

$$\begin{array}{l} N\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-C_6H_4\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-C_6H_4\,N \\ \overset{\shortparallel}{N}\!-\!SO_3Na \quad SO_3Na\!-\!\overset{\shortparallel}{N} \end{array}$$

fällt durch Zusatz von einer durch Sodalösung schwach alkalisch gemachten Lösung von Natriumsulfit zu kalter Diphenylbisdiazoniumchloridlösung als orange-roter Niederschlag aus, ist kaum löslich in Wasser und kuppelt mit β-Naphtol; es ist äusserst explosiv und zersetzlich, so dass es nicht analysiert werden konnte. Diese Eigenschaften charakterisieren es als eine Syn-Verbindung. Versuche, die bezweckten das Sulfonat durch Wasser, Natronlauge oder Sodalösung zu isomerisieren, gelangen nicht.

In einem Überschuss von Sulfitlösung ist das Sulfonat wieder löslich und aus der rotgelben Flüssigkeit fällt nach kurzer Zeit ein krystallinischer gelber Körper, der sich in Wasser, nicht aber in Alkohol und Äther löst. Nach dem Auswaschen der Substanz mit Wasser, Alkohol und Äther wurde eine Natriumbestimmung derselben ausgeführt, indem eine abgewogene Menge mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und letztere langsam abgeraucht wurde. Zum Schluss wurde geglüht und das zurückbleibende Natriumsulfat gewogen.

Analyse:

I. 0,3440 g Substanz lieferten 0,1130 g Natriumsulfat, entsprechend 0,0366 g Natrium.
II. 0,4320 g Substanz lieferten 0,1400 g Natriumsulfat, entsprechend 0,0454 g Natrium.
III. 0,3034 g Substanz lieferten 0,1007 g Natriumsulfat, entsprechend 0,0326 g Natrium.

Berechnet:	für:	Gefunden:
	$C_6H_4NH \cdot NH \cdot SO_3Na$	
	$C_6H_4NH \cdot NH \cdot So_3Na$	
$Na = 11{,}00\,\%$		I. 10,64 %
		II. 10,50 %
		III. 10,75 %

Kaliumsulfitlösung wirkt in gleicher Weise auf eine Diazobenzidinlösung ein.

Diphenylbisdiazocyanid $CN—N=NC_6H_4—C_6H_4N=N \cdot CN$ scheint im trockenen Zustande nur in einer Form zu bestehen. Durch Eintragen von wässeriger Cyankaliumlösung in eine schwach saure Diphenyldiazoniumchloridlösung sollte man ein Syn-Cyanid erhalten. Dies scheint auch in der That der Fall zu

sein, denn der ausfallende orangefarbene Körper kuppelt sowohl vor als nach dem Abfiltrieren mit β-Naphtollösung. Er hat im trockenen Zustande eine rotbraune Farbe und zeigt sich ziemlich beständig. Kehrte ich die Darstellungsweise um, indem ich die Diphenylbisdiazoniumlösung in eine alkalische Cyankaliumlösung eintrug, so erhielt ich bei den zuerst angestellten Versuchen zwar auch einen orangefarbigen Niederschlag, der aber vor dem Filtrieren mit β-Naphtollösung nicht kuppelte, also wahrscheinlich Anti-Form besass. Merkwürdigerweise schien sich derselbe aber sehr schnell umzulagern, denn nach dem Filtrieren und Trocknen bildete das Cyanid mit β-Naphtol nunmehr wohl Farbstoff. Bei später angestellten Kontrollversuchen gelang es mir nicht den erst nach dem Filtrieren kuppelnden Körper zu erhalten, sondern ich bekam immer ein Cyanid, welches mit β-Naphtol direkt Farbstoff lieferte. Untersucht man die nach den beiden Methoden gewonnenen Körper nach dem Trocknen, so zeigen dieselben sich in ihren Reaktionen vollkommen übereinstimmend. Beide sind fast unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol und werden von konzentrierter Salzsäure, Schwefelsäure und Eisessig unter Zersetzung gelöst, da sich intensiver Blausäuregeruch bemerkbar macht. Beim Eintragen in heisse Schwefelsäure verpuffen beide, gegen Gattermann'sches Kupferpulver sind sie beständig und spalten keinen Stickstoff ab. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 90—92°, doch ist derselbe sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig. Erwärmt man nämlich sehr langsam, so scheint nach und nach Zersetzung einzutreten und man erhält überhaupt keinen Verpuffungspunkt. Abgewogene Mengen des nach beiden Methoden dargestellten Cyanids bleiben beim Erwärmen auf etwa 35° so gut wie gewichtskonstant. Nimmt man zur Darstellung des Cyanids reines Diazosalz

und reines, aus Blausäure gewonnenes Cyankalium, so erhält man sofort ein fast analysenreines Cyanid.

Analyse:

I. 0,1454 g gaben 41,5 ccm N bei 18,5° C. und 750,5 mm Druck.

0,0890 g gaben 0,2098 g CO_2 und 0,0276 g H_2O.

II. 0,1268 g gaben 38 ccm N bei 29° C. und 753 mm Druck.

0,1657 g „ 0,3920 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.

Berechnet:	für:	Gefunden:
	$NCN_2C_6H_4C_6H_4N_2CN$	
C = 64,61 %		I. C = 64,29 % II. 64,52 %
H = 3,08 %		I. H = 3,44 % II. 3,37 %
C = 32,31 %		I. N = 32,48 % II. 32,41 %

Erwähnt sei hier noch, dass das Cyanid mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz bildet, nicht aber mit Quecksilbercyanid.

Diphenylbisdiazoniumhydrat $HON_2C_6H_4 . C_6H_4N_2OH$ lässt sich in Lösung ähnlich wie Diazoniumhydrat herstellen und untersuchen. Schüttelt man eine wässerige Lösung des Bisdiazoniumchlorides oder Bromides mit frisch gefälltem Silberoxyd bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, so erhält man als Filtrat eine völlig klare, intensiv kuppelnde Lösung des Diphenylbisdiazoniumhydrates

$$ClN_2C_6H_4 . C_6H_4N_2Cl + 2AgOH = HON_2C_6H_4 . C_6H_4N_2OH + 2AgCl.$$

Dabei ist aber auch hier in dem zurückbleibenden Silberniederschlag eine erhebliche Menge Diazokörper als normales Silberdiazotat fixiert:

$$ClN_2C_6H_4 . C_6H_4N_2Cl + 2Ag_2O = AgON_2C_6H_4 . C_6H_4N_2OAg + 2AgCl,$$

denn der gut ausgewaschene Niederschlag kuppelt ebenfalls mit β-Naphtol sehr deutlich.

Zur Untersuchung der Affinitätskonstante der Base verfuhr ich nach Hantzsch und Davidson:

Ich versetzte eine verdünnte Lösung von 1 Molekül Diphenylbisdiazoniumnitrat mit der berechneten Menge (2 Molk. NaOH) bei 0° und zog von dem System die Leitfähigkeit des gebildeten Natriumnitrats bei 0° ab[1]). Eine solche Lösung war zwar schwach bräunlich, aber fast klar; sie reagierte schwach alkalisch. Vor Bestimmung der Leitfähigkeitswerte des Diphenylbisdiazoniumhydrates wurde die Leitfähigkeit des Diphenylbisdiazoniumnitrates ermittelt.

Diphenylbisdiazoniumnitrat bei 0°.

v	32	64	128	256	512	1024
μ	91,7	104,6	109,6	115,2	119,5	123,0

hieraus berechnet sich

$\mu\infty$ für das Nitrat bei $0^0 = 127{,}0$

und daraus durch Subtraktion von $2NO_3$ bei 0°

für Diphenylbisdiazonium 52,8.

Da nun die Diazoniumbase ähnlich den von Bredig[2]) gemessenen Diaminen nur schwach basisch ist, also nur das eine Hydroxyl partiell abdissociiert, berechnet sich annähernd

$\mu\infty$ für $HON_2C_6H_4 . C_6H_4N_2$ bei $0^0 = 52{,}8 + 116 = 168{,}8$.

Nun betrug die Leitfähigkeit des aus Diphenylbisdiazoniumnitrat + 2 Mol. NaOH erhaltenen Systems

$2NaNO_3 + HON_2C_6H_4 . C_6H_4N_2OH$ bei 0°

v	32	64	128	256	512	1024
μ_1	118,5	125,5	130,3	138,2	147,9	157,2
μ_2	—	—	131,5	139,0	148,4	159,7
μ (Mittel)	118,5	125,5	130,9	138,6	148,2	158,5

Durch Subtraktion der entsprechenden Werte für 2 Natriumnitrat bei 0° ergaben sich die in der zweiten Spalte enthaltenen μ-Werte, sowie die übrigen nach Oswald berechneten Konstanten für

---

[1]) Hantzsch und Engler, Ber. XXXII.

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chemie XIII. 289.

Diphenylbisdiazoniumhydrat bei 0°

$\mu\infty = 284{,}8$

v	μ	100 m	100 k
32	7,5	4,44	0,0064
64	11,1	6,57	0,0072
128	13,3	7,88	0,0053
256	19,2	11,37	0,0057
512	27,2	16,11	0,0060
1024	36,7	21,74	0,0059

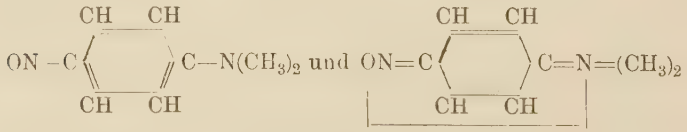
K = 0,0058.

Diphenylbisdiazoniumhydrat ist also ungefähr so stark basisch wie Piperazin (K = 0,0064) oder Allylamin (K = 0,0057), allerdings unter der Voraussetzung, dass die beiden Basen ungefähr die gleichen Temperaturcoëfficienten besitzen.

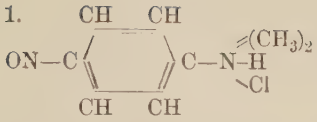
Zur Salzbildung des p-Nitrosodimethylanilins.

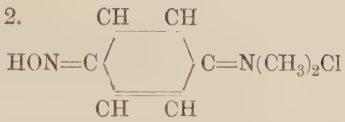
Bekanntlich existieren analog den Pseudosäuren auch Pseudobasen, das heisst basische Stoffe, die im freien Zustande anders konstituiert sind als ihre Salze. Auch das p-Nitrosodimethylanilin gab nach einem kritischen Vergleich der bisher bekannten Eigenschaften zu der Vermutung Veranlassung, dass dasselbe in dem Sinne als eine Pseudobase bezeichnet werden kann, als es sich bei der Salzbildung konstitutiv verändert. Durch die vorliegende Arbeit habe ich diese Annahme noch wahrscheinlicher machen können.

Von den beiden Formeln für das freie p-Nitrosodimethylanilin



dürfte die erstere, ältere, wohl sicher die richtige sein. Die grüne Farbe erinnert an die des monomolekularen Nitrosobenzols, die, wenn auch geringe Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und alle Löslichkeitsverhältnisse sind die eines wirklichen, echten Dimethylanilinderivates, nicht die eines inneren Oximsalzes einer chinoiden Ammoniumbase. Umgekehrt liegen die Verhältnisse gegenüber den beiden analogen Formeln seiner Salze, z. B. des Chlorhydrats:

1. 

2. 

Dass die Salze anders konstituiert sein dürften als die freie Base, wird schon durch ihre verschiedene Farbe angedeutet. Aber ihre Eigenschaften, namentlich die elektrochemischen, sprechen noch entschiedener dafür. p-Nitrosodimethylanilin müsste eine äusserst schwache Base sein, da schon Dimethylanilin nur sehr schwach basisch ist und die negative Nitrosogruppe den basischen Charakter noch mehr schwächen müsste. Dies ist aber nicht der Fall, denn die Hydrolyse des salzsauren Salzes ist nicht geringer, sondern von derselben Ordnung wie die der salzsauren Aniline und sehr viel kleiner als die des p-Bromdimethylanilins, dessen salzsaures Salz doch eher noch weniger gespalten sein müsste, thatsächlich aber so weitgehend gespalten ist, dass sich die Base in der berechneten Menge HCl überhaupt nicht vollständig, sondern nur zu etwa 85 % löst. Man wird also die p-Nitrosodimethylanilinsalze auf eine stärkere Base, das heisst auf den Typus der Formel (2) des Chinonoximdimethylammoniums beziehen müssen, da bekanntlich alle Chinonhydrate ohne Ammoniumwasserstoffatome[1]) (auch vom Chinontypus)[2]) starke Basen sind.

Gerade dieser letzte Umstand nötigt aber noch zu einer Modifikation dieser Auffassung, da ein solches Chinonsalz gar nicht hydrolytisch gespalten sein sollte, während dies die sogenannten Nitrosodimethylanilinsalze doch immer noch in ziemlichem Grade sind. Es wird daher in deren Lösung doch ausser dem überwiegenden Chinonsalz noch eine kleine Menge

---

[1]) Siehe Zeitschr. f. physik. Chemie 13, 322.

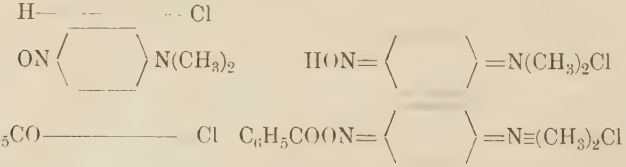
[2]) Hantzsch und Oswald, Ber. XXXII.

freies p-Nitrosodimethylanilin und freie Salzsäure, entsprechend dem Umfang der Hydrolyse vorhanden sein. Dass die Salze als solche, also namentlich im festen Zustande dem Typus der chinoiden Ammoniumsalze entsprechen, wird durch die Existenz und das Verhalten der Additionsprodukte des p-Nitrosodimethylanilins mit Säurechloriden aufs kräftigste gestützt. Diese Verbindungen, z. B. das Benzoylchloridadditionsprodukt sind nach meinen Versuchen in allen Punkten echte Salze und zwar Salze mit viel geringerer Hydrolyse als die sogenannten Nitrosodimethylanilinsalze. Dieses Additionsprodukt kann also gar nicht dem noch nie beobachteten Typus (1) entsprechen, da ja tertiäre Basen mit Säurechloriden nicht reagieren, also nicht salzartige Verbindungen vom Typus $R_3N\begin{matrix}OCC_6H_5\\Cl\end{matrix}$ erzeugen, sondern es muss gemäss der Formel (2) der Benzoylester des Chinonoxim-Dimethylammoniumchlorids sein.

1.

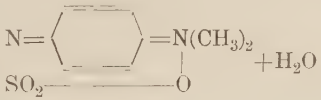
2.

Hiernach wird die Salzbildung des Nitrosodimethylanilins, also die Addition von HCl genau so wie die Addition von Benzoylchlorid erfolgen.



Die weit geringere Hydrolyse der letzteren Salze ist einfach dadurch zu erklären, dass dieselben als Ester nicht ohne gleichzeitige Verseifung Nitrosodimethylanilin regenerieren können und sich deshalb als echte, nicht direkt spaltbare chinoide Ammoniumsalze jonisieren.

Bei weiterer Untersuchung des Nitrosodimethylanilins bin ich auf eigentümliche Additionsprodukte mit schwefliger Säure gestossen. Dieselben bilden sich sehr leicht, ähnlich wie verschiedene andere Additionsprodukte derselben Base, z. B. mit Benzoylchlorid, Jodmethyl, Anilin u. a. Durch Einleiten von schwefliger Säure in die Lösung des Nitrosodimethylanilins in trockenem Äther entsteht ein Additionsprodukt mit 2 Molekülen H_2SO_3, welches durch Stehenlassen an der Luft sehr leicht wieder in seine Componenten zerfällt, während man bei stark wasserhaltigem Äther als Endprodukt ein luftbeständiges Additionsprodukt mit 1 Mol. H_2SO_3 erhält, welches nur mit Alkali gespalten wird unter Zurückbildung von Nitrosodimethylanilin. Dieses sekundäre Additionsprodukt giebt direkt keine Sulfitreaktion und ist demnach eine Sulfosäure oder ein inneres Salz einer solchen. Da die Sulfogruppe aber durch Alkali doch leicht wieder abgespalten wird, dürfte sie sich wohl nicht im Kern, sondern eher am Stickstoff befinden. Die Verbindung ist wahrscheinlich ein inneres Ammoniumsalz von folgender Konstitution:



Ihre Bildung wird dadurch verständlich, dass sich aus Nitrosodimethylanilin zuerst ein Sulfit vom Ammoniumtypus (1) bilden könnte; dann würde durch weiteres Einwirken von schwefliger Säure die Gruppe $=NOH$ ähnlich wie im H_2NOH in $N-SO_3H$ verwandelt und so schliesslich das innere Salz von obiger Konstitution gebildet werden.

1. $ON-C_6H_4-N(CH_3)_2 \longrightarrow$
2. $HON=C_6H_4=N(CH_3)_2 \longrightarrow$
   $\backsim HSO_3$

3. $HO \,.\, SO_2N{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2 \,.\, H_2SO_3$
4. $SO_2N{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2$
   $\quad\quad\quad

Experimentelles.

Das Nitrosodimethylanilin ist eine schwache Base und liefert bekanntlich nur mit starken Säuren Salze. Schwache Säuren, wie Kohlensäure, Essigsäure und Blausäure geben keine Salze; auch durch Umsetzen des salzsauren Nitrosodimethylanilins mit konzentrierter Soda-, Cyankalium- und Natriumsulfitlösung werden nicht die entsprechenden Salze gebildet, sondern nur die freie Base ausgefällt. Schwefelwasserstoff reagiert zwar mit Nitrosodimethylanilin, aber unter Reduktion zu p-Amidodimethylanilin und Schwefel. Ausser den bereits bekannten Doppelsalzen des salzsauren Nitrosodimethylanilins stellte ich auch gelbes Goldchloriddoppelsalz, rotes Quecksilberchlorid- und schön krystallisierendes bräunliches Zinkchloriddoppelsalz dar. Dieselben entstehen durch Versetzen einer konzentrierten wässerigen Nitrosodimethylanilinchlorhydratlösung mit Goldchloridlösung beziehungsweise mit Quecksilberchlorid- und Zinkchloridlösung.

Benzoylchlorid-Nitrosodimethylanilin

$$C_6H_5COON=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl$$

nach Ehrlich und Kohn[1]) hergestellt, verhält sich entsprechend der ihm beigelegten Strukturformel als

[1]) Ber. XXVI/2. 1756.

echtes Salz. Die genannten Autoren bemerkten bereits, dass das frisch dargestellte gelbe Benzoylchlorid-additionsprodukt, das sich im Vacuum so gut wie unzersetzt aufbewahren lässt, an der Luft zuerst weiss wird und sich dann unter Schwarzfärbung und Abscheidung von Benzoësäure rasch zersetzt. Wie ich nun durch mehrere Wägungen feststellte, ist der Körper sehr hygroskopisch und nimmt an der Luft 2 Moleküle Wasser auf, welches dann schnell zersetzend wirkt.

0,2372 g gelbe Substanz gaben 0,2645 g weisse Substanz, Gewichtszunahme: 10,32 %.

0,2413 „ „ „ „ 0,2687 g weisse Substanz, Gewichtszunahme: 10,20 %.

0,2287 „ „ „ „ 0,2552 g weisse Substanz, Gewichtszunahme: 10,49 %.

0,2667 „ „ „ „ 0,2981 g weisse Substanz, Gewichtszunahme: 10,70 %.

0,1820 „ „ „ „ 0,2047 g weisse Substanz, Gewichtszunahme: 11,09 %.

0,1916 g „ „ „ 0,2151 g weisse Substanz, Gewichtszunahme: 10,93 %.

Berechnet für

$C_6H_5COON=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl+2H_2O=11{,}02$ %.

Das Additionsprodukt löst sich als echtes Salz in Wasser, und zwar sehr leicht, nicht in Äther und anderen Lösungsmitteln. Doch zersetzt es sich in wässeriger Lösung ähnlich rasch, wie an feuchter Luft; denn selbst der frisch bereiteten wässerigen Lösung wird durch Äther bereits etwas Benzoësäure entzogen, die dem Geruch nach von einer Spur von Chinon begleitet zu sein scheint. Mit der Zeit nimmt die Zersetzung stark zu.

Dennoch erhält man aus der frischen wässerigen Lösung eine Reihe schwer löslicher ziemlich reiner Doppelsalze, von denen folgende untersucht wurden:

Platindoppelsalz $[C_6H_5COON=C_6H_4=N(CH_3)_2]_2PtCl_6$ fällt aus der wässerigen Lösung des Benzoylchlorid-additionsproduktes auf Zusatz von Platinchloridlösung als rötlich-brauner Niederschlag aus und zeigt sich ganz beständig.

Analyse:

I. 0,2527 g gaben 0,3605 g CO_2 und 0,0754 g H_2O
0,3416 g „ 0,0722 g Pt.
II. 0,2151 g „ 0,3072 g CO_2 und 0,0637 g H_2O
0,2140 g „ 0,0450 g Pt.
III. 0,2374 g „ 0,0504 g Pt.

Berechnet:	für: $C_{15}H_{15}N_2O_2PtCl_6$	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C = 39,21 %	C = 38,91 %	38,95 %	—	
H = 3,26 %	H = 3,32 %	3,29 %	—	
Pt = 21,26 %	Pt = 21,14 %	21,03 %	21,23 %	

Das Golddoppelsalz $[C_6H_5COON=C_6H_4=CH_3)_2]AuCl_4$ analog dargestellt, ist schwach gelb gefärbt und zersetzt sich bei 181 °.

Analyse:

I. 0,2340 g Substanz gaben 0,0808 g Au
II. 0,2580 g „ „ 0,0859 g Au

Berechnet:	für: $C_{15}H_{15}N_2O_2AuCl_4$	Gefunden:
Au = 33,17 %		I. Au = 33,25 % II. Au = 33,29 %

Auch mit Quecksilberchlorid, Zinkchlorid und Kadmiumchlorid entstehen schwer lösliche Doppelsalze, ebenso entstehen aus dem Acetyl- und Benzolsulfochlorid-Additionsprodukt des Nitrosodimethylanilins Fällungen aber nur mit Goldchlorid-, Platinchlorid- und Quecksilberchloridlösung.

Versetzt man die Lösung des Benzoylchloridadditionsproduktes mit Natriumkarbonatlösung, so wird es ebenfalls augenblicklich gespalten, die Lösung enthält Natriumbenzoat, während der Niederschlag aus Nitrosodimethylanilin besteht. Schüttelt man die wässerige Lösung des Benzoylderivates mit Silberoxyd bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, so bestizt die Lösung nicht einmal vorübergehend alkalische Reaktion und enthält infolge dessen auch nicht zeitweise das echte Ammoniumhydrat

$$C_6H_5COON=\langle\quad\rangle=N(CH_3)_2OH,$$

da dieses als starke Base löslich sein und stark alkalisch reagieren müsste.

Leitfähigkeitsversuche.

Leitfähigkeit des Nitrosodimethylanilins bei 25°.

v	128	256	512	1024
μ	0,62	0,91	1,24	1,51

Das Nitrosodimethylanilin ist also so gut wie gar nicht dissociiert und daher eine sehr schwache Base, deren Dissociationsgrad dem des Zinntrimethylhydroxyds [μ bei $v_{138,4}=0,89$, bei $v_{276,8}=1,37$] nahe steht.

Das salzsaure Nitrosodimethylanilin wurde vor Bestimmung der Leitfähigkeit auf seine Reinheit untersucht:

Berechnet: Cl=19,03 % Gefunden: Cl=19,01 %

Leitfähigkeit des Nitrosodimethylanilinchlorhydrat bei 25°.

v	32	64	128	256	512	1024
μ_1	100,3	108,8	117,5	128,4	142,7	159,5
μ_2	100,7	108,4	108,0	129,0	143,7	161,0

Δ 1024—32=60 Einheiten.

Zum Vergleich seien hier die betreffenden Werte für salzsaures Anilin und o-Toluidin angeführt:

$C_6H_5NH_2$. HCl Δ 1024—32=44,4

o—$C_6H_4CH_3NH_2$HCl Δ 1024—32=51,7.

Salzsaures Nitrosodimethylanilin ist also zufolge seines starken Leitfähigkeitszuwachses mit der Verdünnung stark hydrolytisch gespalten, immerhin aber doch nicht wesentlich mehr als salzsaures Anilin und besonders als salzsaures o-Toluidin, da dessen Leitfähigkeit den nur wenig kleineren Zuwachs Δ 1024—32=51,7 Einheiten aufweist. Die dem salzsauren Salz zu Grunde liegende Base ist also nicht wesentlich schwächer als Anilin oder o-Toluidin; sie kann deshalb nicht das durch den Eintritt der stark negativen Nitrosogruppe gebildete wahre Nitrosodimethylanilinsein, das jedenfalls sehr schwach, dessen Salze also sehr stark hydrolysiert sein müssten. Die dem Chlorhydrat zu Grunde liegende Base, oder richtiger deren Jonen, werden also wenigstens überwiegend dem isomeren chinoiden Anilintypus zugehören.

Diese Auffassung wird gestützt durch die Ergebnisse der Leitfähigkeitsversuche mit den sogenannten Säurechloridadditionsprodukten des Nitrosodimethylanilins, wobei die betreffenden Messungen allerdings wegen des ziemlich raschen Zerfalls dieser Körper bei 0° ausgeführt werden mussten. Die hierzu verwendeten Präparate wurden bis zur Gewichtskonstanz

in den Exsikkator gebracht und waren dann zufolge einer Chlorbestimmung annähernd rein.

Berechnet:	für:	Gefunden:
	$C_6H_5COON=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl$	
$Cl=12{,}22\,\%$		$Cl=11{,}83\,\%$

Berechnet:	für:	Gefunden:
	$CH_3COON=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl$	
$Cl=15{,}54\,\%$		$Cl=15{,}16\,\%$

Leitfähigkeit des Benzoylderivates $C_6H_5COON=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl$ bei 0°.

v	32	64	128	256	512	1024
μ	46,8	49,6	52,4	55,1	58,2	61,5

Da jedoch die Leitfähigkeit auch bei 0° allmählich infolge der Zersetzung des Salzes langsam wächst, wurde noch μ 1024 in einer frisch bereiteten Lösung sofort bestimmt; gefunden wurde:

$$\mu_{1024}=59{,}5,$$

also ein um 2 Einheiten kleinerer Wert. Somit beträgt

$$\Delta_{1024-32}=12{,}7.$$

Das Benzoylchlorid Nitrosodimethylanilin ist also ein normal dissociiertes nicht oder kaum hydrolysiertes Salz.

Leitfähigkeit des Acetylderivates $CH_3COON=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl$ bei 0°.

v	32	64	128	256	512	1024
μ_1	52,0	56,4	61,9	67,5	75,3	85,0
μ_2	50,1	56,0	60,9	66,6	73,3	82,4

Der Zuwachs $\Delta_{1024-32}$ beträgt hier etwa 33, ist also grösser als beim Benzoylderirat, wohl infolge der leichteren Zersetzlichkeit des Acetylkörpers.

Das salzsaure p-Bromdimethylanilin, das sich im Gegensatz zum salzsauren Nitrosodimethylanilin nicht zu einem chinoiden Ammonium-Chlorid umlagern kann, ist dementsprechend auch so stark hydrolysiert, dass sich die Base nicht mehr in der berechneten Menge wässeriger Salzsäure auflöst. Zur genaueren Untersuchung dieser Verhältnisse wurde folgendermassen verfahren:

Abgewogene Mengen von p-Bromdimethylanilin wurden in einem Kolben von 250 ccm mit der berechneten Menge $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, dann bis zur Marke mit Wasser versetzt und auf etwa 60° erwärmt, bis die nicht gelöste Base flüssig wurde. Die Lösung wurde darauf ordentlich geschüttelt und nach dem Erkalten die wieder erstarrte, nicht gelöste Base abfiltriert, nach dem Trocknen in Äther gelöst und nach Verdunsten desselben gewogen. Zur Kontrolle wurde auch der als Chlorhydrat gelöste Teil der Base durch Natronlauge ausgefällt, filtriert und ebenfalls gewogen.

I. 2,5 g Base und 125 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure
Gelöst 2,0794 g = 83,17 %
Ungelöst 0,3912 g = 15,65 %.

II. 2,5 g Base und 125 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure
Gelöst 2,1207 g = 84,83 %
Ungelöst 0,3561 g = 14,24 %.

III. 2,6089 g Base und 127,69 ccm Normal-Salzsäure
Gelöst 2,1486 g = 82,35 %
Ungelöst 0,4187 g = 16,05 %.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch noch die Leitfähigkeit von 1 Mol. p-Bromdimethylanilin + 1 Mol. Salzsäure und von 1 Mol. p-Nitrosodimethylanilin + 1 Mol. Salzsäure in wässerig alkoholischer Lösung unter gleichen Bedingungen ermittelt, wobei also auch das

p-Bromdimethylanilin in Lösung blieb. 0,7813 g p-Bromdimethylanilin beziehungsweise 0,5859 g p-Nitrosodimethylanilin wurden in der entsprechenden Menge wässeriger Salzsäure und 136 ccm Alkohol zu 250 ccm gelöst und die weiteren Verdünnungen durch Zusatz von reinem Wasser hergestellt. Die Messungen, denen natürlich nur als Vergleichszahlen Gewicht beizulegen ist, ergaben für beide Salze fast dieselben Werte.

Leitfähigkeit der Lösung aus p-Bromdimethylanilin bei 25°.

v	64	128	256
μ	53,7	70,9	99,5.

Leitfähigkeit der Lösung aus p-Nitrosodimethylanilin bei 25°.

v	64	128	256
μ	48,0	71,0	99,9.

Produkte aus p-Nitrosodimethylanilin und schwefliger Säure.

1. Primäres Produkt $ON.C_6H_4.N(CH_3)_2+2H_2SO_3$.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, bildet das Nitrosodimethylanilin mit schwefliger Säure zwei Additionsprodukte. Leitet man in eine ätherische Lösung von Nitrosodimethylanilin unter Abkühlen trockene schweflige Säure ein, so fällt fast sofort ein schön braunrot gefärbter, gut krystallisierter Körper aus, der aber beim Trocknen an der Luft sehr rasch unter Abgabe von schwefliger Säure die ursprüngliche grüne Base zurückbildet. Wegen der grossen Zersetzlichkeit war eine genaue Analyse nicht möglich, doch gelang es mit vieler Mühe durch zahlreiche Versuche wenigstens annähernd die Menge der schwefligen

Säure zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde der frisch bereitete Körper rasch zwischen Filtrierpapier vom Äther befreit und in einem gut verschlossenen Wägeröhrchen gewogen; hierauf wurde die Substanz auf ein tariertes Uhrglas geschüttet, wieder gewogen und bis zur Gewichtskonstanz im Vacuumexsiccator getrocknet. Aus der Gewichtsabnahme wurde dann auf das Gewicht der schwefligen Säure geschlossen.

Analyse:

I.	0,5424 g	Substanz	verloren	an	Gewicht	0,2899 g
II.	0,4274 g	„	„	„	„	0,2156 g
III.	0,5168 g	„	„	„	„	0,2785 g

Berechnet:	für:	Gefunden:
	$NOC_6H_4 . N(CH_3)_2 + 2H_2SO_3$	
$2H_2SO_3 = 52{,}23\ \%$		I. 53,35 % II. 50,33 % III. 53,89 %

Die Differenzen sind teils auf noch anhaftenden Äther, teils auf partielle Zersetzung zurückzuführen. Leitet man die schweflige Säure längere Zeit in die stark wasserhaltige ätherische Lösung des Nitrosodimethylanilins ein, so nimmt in dem ausgefällten Produkt in zunehmendem Maasse der Gewichtsverlust und damit der Gehalt an schwefliger Säure ab; es entsteht allmählich das

Sekundäre Schwefligsäure-Additionsprodukt:

$$NO . C_6H_4N(CH_3)_2 + H_2SO_3 = \begin{matrix} N=C_6H_4=N(CH_3)_2 \\ | \qquad\qquad | \\ SO_2\text{———}O \end{matrix} + H_2O$$

Anfänglich erhält man natürlich ein Gemisch, was sich daran erkennen lässt, dass der Gewichtsverlust des ausgefallenen Produktes zurückgeht und daher ausser dem grünen Nitrosodimethylanilin noch eine gelbe Substanz zurückbleibt. Diese letztere wird durch längeres Einleiten von schwefliger Säure in die

stark wasserhaltige ätherische Lösung des Nitrosodimethylanilins und Trocknen im Exsiccator erhalten. Der beständige Rückstand ist unlöslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in Wasser und sehr leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure, aus deren Lösung es auf Zusatz von viel Wasser fast rein weiss wieder ausgefällt wird. Nach mehrmaligem Wiederholen dieses Reinigungsprozesses, bis der Schmelzpunkt der Substanz bei 200° lag, wurde dieselbe analysiert:

I. 0,2687 g gaben 0,4029 g CO_2 und 0,1279 g H_2O
0,2631 g „ 27,9 ccm N bei 21° und 737,5 mm Druck
0,2526 g „ 0,2602 g $BaSO_4$ gleich 0,0357 g Schwefel

II. 0,2136 g „ 0,2227 g $BaSO_4$ „ 0,0306 g „

III. 0,2021 g „ 0,1985 g $BaSO_4$ „ 0,0273 g „

Berechnet:	für: $C_8H_{12}N_2SO_4$	Gefunden:
C = 41,38 %		I. C = 40,90 % II. S = 14,32 %
H = 5,17 %		H = 5,29 % III. S = 13,49 %
N = 12,07 %		N = 11,77 %
S = 13,79 %		S = 14,14 %

Man kann den Körper auch durch Verreiben mit Wasser und Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure reinigen. Die Substanz sieht dann zwar schwach gelb aus, scheint aber doch reiner zu sein, als nach dem Umkrystallisieren aus konzentrierter Schwefelsäure, da sie etwas höher, nämlich bei 203—204° schmolz und besser stimmende Analysenzahlen ergab:

Analyse:

I. 0,2614 g gaben 0,3974 g CO_2 und 0,1303 g H_2O.
0,2488 g „ 26,25 ccm N bei 20° und 748,1 mm Druck
II. 0,2673 g „ 28,2 mm N bei 19° und 749,9 mm Druck

Berechnet:	für:	Gefunden:
	$C_8H_{12}N_2SO_4$	
C = 41,38 %	I. C = 41,46 %	II. N = 11,97 %
H = 5,17 %	H = 5,54 %	
N = 12,07 %	N = 11,88 %	

Dieses Additionsprodukt ist völlig beständig gegen Säuren, spaltet also keine schweflige Säure ab. Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer. Durch Alkalien wird es sofort gespalten, indem Nitrosodimethylanilin abgeschieden wird und Natriumsulfit in Lösung vorhanden ist, denn aus dem Filtrat entweicht bei Zusatz von Salzsäure schweflige Säure.

Reduktionsversuch: Reduziert man das beständige Schwefligsäure-Additionsprodukt mit Zinn und Salzsäure, so wird nur in geringen Mengen p-Amidodimethylanilin gebildet. Der weitaus grössere Teil wird in Ammoniak, Dimethylanilin und phenolartige Körper gespalten. Der Schwefel wird teils als Schwefelwasserstoff, teils als schweflige Säure abgeschieden. Fällt man aus der salzsauren Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus, filtriert vom Zinnsulfid ab, so bekommt man nach dem Einengen des Filtrats mit Platinchlorid eine gelbe Fällung, welche sich bei der Analyse als kohlenstofffrei erwies und annähernd die Zusammensetzung des Chloroplatinamin resp. des isomeren Platinsemidiaminchlorid besass.

Analyse:
0,3022 g gaben 0,0506 g H_2O und 0,1584 g Pt.

Berechnet:	für:	Gefunden:
	$(NH_3)_2PtCl_4$	
H = 1,63 %		H = 1,86 %
Pt = 52,43 %		Pt = 52,41 %

Als Nebenprodukt bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf p-Nitrosodimethylanilin trat merkwür-

diger Weise bisweilen etwas „Nitrodimethylanilin“ auf; lässt man nämlich nach Abfiltrieren des Schwefligsäure-Additionsproduktes den Äther verdunsten, so bleibt in kleiner Menge ein schwefelfreier Körper vom Schmelzpunkt 161° zurück, der sich hierdurch und durch seine Reduktion als das bei 162° schmelzende Nitrodimethylanilin erwies. Reduziert man den Körper mit Zinn und Salzsäure, so erhält man nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Abfiltrieren des gebildeten Zinnsulfids mit Eisenchlorid eine intensive Methylenblaufärbung.

Lebenslauf.

Ich, Alfred, Wernhard, Laurenz Dilthey, Sohn des Fabrikbesitzers Arthur Dilthey und der verstorbenen Mathilde Dilthey, geb. Fischer, bin am 22. August 1877 zu Rheydt, Regierungsbezirk Düsseldorf geboren und bin protestantischen Glaubens.

Meine Vorbildung erhielt ich auf der Oberrealschule zu Rheydt, welche ich von Ostern 1886 an besuchte und nach bestandenem Maturitätsexamen Ostern 1895 verliess, um mich in Genf naturwissenschaftlichen Studien zu widmen. Dort besuchte ich die Vorlesung des Herrn Prof. Graebe und arbeitete praktisch im Laboratorium des Herrn Prof. Monnier. Von Herbst 1895 bis Herbst 1897 studierte ich an der „Friedrich-Wilhelms-Universität“ zu Berlin, hörte die Vorlesungen der Herren Professoren E. Fischer, Warburg, Biedermann und Gabriel und arbeitete praktisch im ersten chemischen Universitätslaboratorium. Von hier ging ich nach Würzburg, wo ich bis Februar 1900 unter Leitung des Herrn Prof. Hantzsch arbeitete und den praktischen Teil meiner Dissertation ausführte. Die mündliche Doktor-

prüfung bestand ich am 7. März 1900. In Würzburg hörte ich die Vorlesungen der Herren Professoren Hantzsch, Roentgen, Beckenkamp, Medicus, Tafel und der Herren Dozenten Reitzenstein und Ley.

Ausserdem nahm ich noch an den praktischen Übungen in den Laboratorien der Herren Professoren Roentgen und Beckenkamp Teil.

Allen meinen Lehrern sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.